

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-302006

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/22	MBP		C 0 8 F 2/22	MBP
4/40	MEV		4/40	MEV
20/18	MLY		20/18	MLY

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-124150

(22) 出願日 平成8年(1996)5月20日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 角谷 光雄

兵庫県加古川市神野町石守476-1 A-12-307

(72) 発明者 鍵谷 信二

兵庫県神戸市中央区東雲通5丁目4-1

(72) 発明者 加藤 康

兵庫県神戸市長田区片山町1-27-18

(54) 【発明の名称】 ポリマーラテックスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】少量の乳化剤を用いて平均粒子径が1~50 nmである超微粒子ポリマーラテックスを製造する方法。

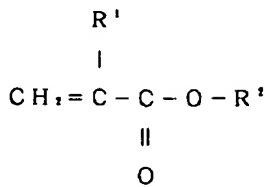
【解決手段】疎水性の高い炭素数が3~18のアルキル(メタ)アクリレート単量体、または前記疎水性単量体とこれら疎水性単量体と共重合可能な単量体混合物をレドックス重合開始剤を用いて連続的に加えることにより乳化重合することにより、乳化剤が少ない超微粒子ポリマーが得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式I

【化1】



【式中 R<sup>1</sup>は水素あるいはCH<sub>3</sub>、R<sup>2</sup>は、炭素数3～18の炭化水素基を示す】で表される疎水性単量体から選ばれた1種以上の単量体を主成分とする単量体100重量部あたり、乳化剤量が0.5重量部以上8重量部以下の存在下、全単量体を連続的に添加して乳化重合せしめることによって、平均粒子径1～50nmのポリマー粒子が得られる事を特徴とする超微粒子ポリマーラテックスの製造方法。

【請求項2】 乳化重合時のレドックス開始剤に於ける重合促進剤が遷移金属イオン、または遷移金属イオンとキレート化剤から構成された遷移金属イオンのキレート化合物である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 重合時のpHが1～7である請求項1または2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】平均粒子径が1～50nmと極めて小さい粒子径であり、含有乳化剤量が少ないポリマーラテックスを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】超微粒子ポリマーラテックスは、塗料の粘度調整剤や塗膜の品質向上剤、紙のコート剤として、また、成形加工の分野においては耐衝撃性改良剤として、更に、モルタル等の混和剤として幅広く用いられており、近年、用途開発の面での研究が盛んに行われている。

【0003】一方、通常の乳化重合で得られる粒子径は、一般に50nm～1000nm程度と言われているが、50nm以下の粒子径のものを得るためには、乳化剤量を増量させて合成しなければならなかった。しかしながら、50nm以下の粒子径を得るべく大量の乳化剤を使用し、重合を行っても、a) 乳化剤ミセルにラジカルが侵入し重合が開始されてから、次のラジカルを受取り重合を停止するまでの間に、殆どの単量体が高分子粒子に転化してしまうこと、b) 粒子が成長し始めると、この粒子にモノマー油滴からモノマーが供給され、重合の進行とともに、大きなモノマー油滴が、小さなラテックス粒子に置き換えられること、c) これにより、系全体の平均粒子径が次第に小さくなり、粒子総界面面積が大きくなり、水中にミセルとして存在していた乳化剤を吸着する。結果的に、潜在的に粒子となり得たはずのミセルの数を減少さ

2

せ、ポリマー粒子の数はミセルの数より少なくなるのである。

【0004】以上の様な、重合の動力学的理由から、50nm以下の極めて微小な粒子からなるポリマーラテックスは容易に合成できず、仮に合成できたとしても、乳化剤量が多く、得られたラテックスをフィルムにした場合の耐水性が低下する為に、フィルム用途としては実用的に問題があるものであった。従来、50nm以下の超微粒子を得る方法としては、デュボン社が開発した方法がある。

この方法は、乳化重合もしくは懸濁重合によって得られたカルボキシル基含有ラテックスを親水性溶剤とアルカリ存在下、高温の条件で激しい機械的剪断をかける事によって、ポリマー粒子を微細に分割する方法で、「ハイドロゾル」と呼ばれる超微粒子を得るというものである。しかし、この方法は、操作が複雑であることや、重合によるカルボン酸モノマー量とアルカリ中和度、分子量などの極めて限定された範囲でのみ、超微粒子ポリマーラテックスが得られるといった欠点があった。

【0005】特開昭54-103497、特開昭54-103498に開示された方法では、水性媒体100重量部に対して、0.3～4重量部の少ない乳化剤を用い、超微粒子ポリマーラテックスが得られている。しかし、使用する単量体が、(メタ)アクリル酸のメチルやエチル等の低級アルキルエステルすなわち親水性単量体が主成分の重合体であり、得られたポリマーは耐水性に問題があるものである。耐水性を向上させるために疎水性の単量体を主成分として用いた場合、これらに開示された重合初期に単量体の一部を重合し、シード粒子を形成させる方法では、後で追加された単量体のほとんどがシード粒子に吸収されるためか、結果的に50nm以下のポリマーラテックスは得られなかった。

【0006】また、親水性の単量体としてシアン化ビニル単量体を共重成分として作られた微小粒子も知られているが(特開平5-39324号公報)、得られたラテックスから形成したフィルムの耐水性は悪いものである。しかし、耐水性を向上させるため、親水性単量体であるシアン化ビニル化合物を含まず、かつ、少量の乳化剤しか含まない微粒子組成物は得られていない。又、親水性単量体として、エチルアクリレートやメチルアクリレート

を主成分とした微粒子組成物が開示されている特開昭64-26603号公報の方法によっても、親水性単量体を主成分として含まず、かつ少量の乳化剤を用いることでの微小粒子は得られていない。

【0007】特開平7-138304に示された方法は、重合禁止剤とレドックス開始剤の併用によって超微粒子ポリマーラテックスを得るというものである。この方法によると、重合速度を低下させずに、ポリマー粒子の成長速度を抑制するものであって、粒子の成長によって、水中に存在する潜在的にポリマーラテックスになり得るミセルの数の減少をコントロールする事で、超微粒子化する

ものと説明されている。しかし、この製法においても、段落番号0026で「・・・高分子成分100gに対し重合に用いられた乳化剤は10gであり、この方法は乳化剤の混入を極力さけたい用途分野に超微粒子ラテックスを応用したいときに有効である。」と記載され、本願発明とは異なる多くの乳化剤が必要な技術である。

【0008】特開昭52-96655では、乳化重合時に、アクリル単量体と共重合性カルボン酸モノマーおよびトリクロロブロムメタンを含有させ重合し、得られたラテックスに水酸化アンモニウムを加えて熟成することによって固形分濃度30%、平均粒子径50nmの超微粒子ポリマーラテックスを得る方法が開示されている。この方法の詳細な機構は不明であるが、超微粒子ポリマーは、熟成期間中に得られており、トリクロロブロムメタン量、共重合カルボン酸モノマー量とその中和率の調整といった超微粒子を得る為の煩雑な処理が必要であり、重合により直接超微粒子は得られてはいない。

【0009】従来、実施されていた疎水性単量体の乳化重合では、ポリスチレンの超微粒子化が検討されていた。この技術は、一般的なアニオン系乳化剤に、ほぼ同量のアルコールを加え、ミセル内の単量体可溶性を高め、このミセルを残らず重合させてしまおうという試みである。しかしながら単量体可溶性の限界から単量体に対し2倍量の乳化剤が必要とされ、結局得られる粒子の組成は、ポリマー20%、乳化剤40%と、とても実用的な超微粒子ポリマーラテックスとはいえないものであった(J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 30 703 (1992))。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】以上の従来技術に於ける問題点としては、ポリマーラテックスの超微粒子化を行う際、製造操作が複雑である事、重合させる単量体が限定される事、多量の乳化剤が必要である事、トリクロロブロムメタン等の特定の物質の添加が必須である事等の問題点があった。本発明は、かかる現状に対し、工業的にも広く用いられ、操作的にも簡便な乳化重合法を用いる事によって、少量の乳化剤量であり、かつ疎水性が高く、物性の向上、およびラテックスの応用範囲を広げる為にも極めて重要である超微粒子ポリマーラテックスの製造方法を提供することを課題とするものである。

【0011】

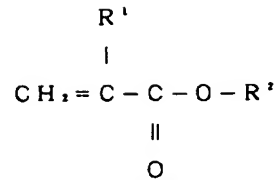
【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、かかる技術上の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、疎水性単量体(A)の乳化重合に於いて、単量体の追加方法と、レドックス系の重合促進剤の使用量を調整し、好ましくは水相のpHが中性から酸性領域で重合することにより、少量の乳化剤の存在であるにもかかわらず、予想し難い程度の微小な粒子径を有する、超微粒子ポリマーラテックスが安定的に得られる事を見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明の構成は以下の通りで

ある。

(1)一般式I

【0012】

【化2】



【0013】〔式中R<sup>1</sup>は水素あるいはCH<sub>3</sub>、R<sup>2</sup>は炭素数3～18の炭化水素基を示す〕で表される疎水性単量体から選ばれた1種以上の単量体を主成分とする単量体100重量部あたり乳化剤量が、0.5重量部以上8重量部以下の存在下、全単量体を連続的に添加して乳化重合せしめることによって、平均粒子径1～50nmのポリマー粒子が得られる事を特徴とする超微粒子ポリマーラテックスの製造方法である。

(2)上記(1)の乳化重合時のレドックス開始剤における重合促進剤が遷移金属イオン、または遷移金属イオンとキレート化剤から構成された遷移金属イオンのキレート化合物である。

(3)上記(2)の重合時のpHが1～7である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の粒子径とは、重合によって生成したポリマー粒子とこれを取り巻く乳化剤および水和層を合わせた粒子の径であり、動的光散乱法、光線透過率法といった分析手段により直接観測される値であって、1～50nmの粒子径というのは、絶対的な粒子径の基準に基づくものでなく、分析によって観測された平均の粒子径のことである。尚、本発明に於いて、動的光散乱法、光線透過率法といった測定方法による粒子径の差は、殆ど認められなかった。

【0015】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の超微粒子ポリマーラテックスの製造方法では、疎水性単量体(A)の乳化重合に於いて、単量体の追加方法とレドックス系の重合促進剤の使用量を調節し、更に、好ましくは重合中のpHを中性から酸性条件下で重合することで、少量の乳化剤量であるにもかかわらず、微小な粒子径を有する超微粒子ポリマーラテックスが安定的に得られるところに特徴がある。

【0016】即ち、本乳化重合系は、次の①、②の過程、①単量体がモノマー油滴から水中を通して乳化剤ミセルに到達しミセル内で重合が進行する過程、②単量体がモノマー油滴から水中を通して乳化剤ミセル、または生成初期の粒子に到達するまでの水相中で重合が進行する過程、を経ていると考えられる。一方、(A)のような(メ)アクリレート系の単量体は、カルボン酸基の親水性ユニットを有する為、疎水性の高い単量体と言えども、水中に僅かに溶解する性質を持つ。この様な理由で、単量体がモノマー油滴

から乳化剤ミセルまたは、生成初期の粒子に移行するまでに、水相中において発生した大量のラジカルによって重合が開始され新しい粒子核を形成し、結果的に、粒子の成長を抑制しながら粒子数を増加させ、超微粒子ポリマーが得られると推定される。

【0017】重合の方法について、単量体の追加方法には、一括追加法、連続追加法、および予めシード粒子を作製したところに連続的に追加する、いわゆるセミバッチ法が挙げられるが、連続追加法を採用する事が好ましい。単量体の添加速度を連続追加法で調節する事によって、重合系中の単量体の濃度を抑制し、重合の進行に伴う粒子の成長をコントロールしながら重合を行うことができる。一括追加法で実施する場合、乳化剤ミセル中の単量体濃度が高まり、粒子の成長が速く50nm以下の粒子は得られ難く好ましくない。また、セミバッチ法を採用した場合、シード粒子が形成されるので、水中に溶解している単量体が水相中でラジカル重合を開始して新しい粒子核を形成する以前に、シード粒子に吸収され、シード粒子の成長が優先的に進行する為、50nm以下の超微粒子は得られ難い。

【0018】また、前記した(A)単量体の具体例としては、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどがあげられ、好ましくは、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、等が例示できるが、中でもアルキル基の炭素数が3~18のアクリル酸エステルが好ましく、特に*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートがより好ましい。

【0019】(A)単量体は単独あるいは2種以上混合して用いることが可能である。単量体全量中(A)単量体でもよいが、単量体全量中で(A)単量体が主成分であれば良い。主成分とは全単量体中において50重量%を超える量を言うが、好ましくは65重量%以上、さらには80重量%以上がより好ましい。また、本乳化重合系で得られるポリマーラテックスの粒子径は、1~50nm、更に詳しくは、10~45nmの範囲の粒子径であるが、単量体としてアルキル基の炭素数が3~18のアクリル酸エステル化合物を主成分として、あるいは好ましくは80重量%以上用いることにより、粒子径が1~40nm、更に詳しくは2~25nmとより微粒子のポリマーが得られる。

【0020】(A)の単量体と共重合させる単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、(無水)マレイン酸、クロトン酸、フマル酸、アコニット酸、シトラコン酸、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メ

タ)アクリレート、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、*tert*-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、マレインアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどがあげられるが、共重合可能な単量体であればこの限りではない。

【0021】前記乳化剤としては、通常の乳化重合に用いられるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、イオン性、非イオン性の界面活性剤などがあげられる。前記イオン性界面活性剤の具体例としては、オレイン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、イソオクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、イミダゾリンラウレート、アンモニウムハイドロオキサイド、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライドなどが代表例としてあげられる。

【0022】また、前記非イオン界面活性剤としては、例えば、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、更に、サーフィノール104、サーフィノール420、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485(以上、日信化学(株)製)などが代表例としてあげられる。

【0023】更に、本発明においては、乳化剤として1分子中に重合性二重結合を有する反応性界面活性剤を用いる事ができる。かかる反応性乳化剤の具体例としては、例えば、RMA-506、MA-30、MA-50、MA-100、MA-150、MPG-130MA(以上、日本乳化剤(株)製)、770RN-20、RN-30、RN-50、770RNHS-10、HS-20、HS-1025(以上、第一工業製薬(株)製)、770カアソフNE-10、NE-20、NE-30、NE-40、SE-10N(以上、旭電化工業(株)製)などの乳化剤があげられる。

【0024】これらの乳化剤は、単独または2種以上の組み合わせで使用することもでき、重合時に使用する乳化剤量としては、単量体100重量部に対して、0.5重量部以上8重量部以下、好ましくは、0.7重量部以上5重量部

以下、更に好ましくは、0.9重量部以上2.9重量部以下、特に0.9重量部以上2重量部以下の範囲が好ましい。0.5重量部未満の使用量では、重合安定性が悪く50nm以下の粒子径のラテックスは得られ難く、8重量部を超えると重合系が増粘し凝集して重合が安定に進行し難いので好ましくない。

【0025】前記ラテックス系開始剤に於ける酸化剤と還元剤との組み合わせとしては、例えば過硫酸カリウムまたは過硫酸アンモニウムと酸性亜硫酸ナトリウムまたはロンガリットとの組み合わせ、過酸化水素とアスコルビン酸との組み合わせ、 $\alpha$ -ブチルヒドロキソキシド、ベンゾイルヒドロキソキシド、クメンヒドロキソキシドなどの有機過酸化剤と酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリットなどの組み合わせなどがあげられる。

【0026】前記重合開始剤の使用量は、重合単量体100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは、0.05~5重量部である。かかる重合開始剤の使用量が0.01重量部未満である場合は、重合が進行しにくくなることがあり、10重量部を超える場合には、生成する重合体の分子量が低下し、得られたポリマーラテックスを使用した場合の物性が低下する。

【0027】また、重合開始剤系の重合促進剤としては、銅イオン、鉄イオン、コバルトイオン、ニッケルイオンなどの遷移金属イオンまたは、それらの遷移金属イオンとエチレンジアミンのアルカリ金属塩やアセチルアセトンなどのキレート化剤とのキレート化合物があげられるが、遷移金属イオンのキレート化合物がより好ましい。かかる重合促進剤の使用量は、遷移金属イオンおよびキレート化剤について、それぞれ、重合単量体100重量部に対して0.01ppm以上1000ppm以下、好ましくは、0.02ppm以上900ppm以下、更に好ましくは、0.05ppm以上800ppm以下である。

【0028】遷移金属イオン及びキレート化剤が少ないと重合が進行しにくくなり、多いと重合安定性が悪くなり凝集しやすくなるので好ましくない。キレート化剤については、添加しなくても安定的に本発明の超微粒子ポリマーが得られるが、上記範囲の量を加えることにより、添加しない場合と比べて更に安定的にかつより小さい粒子径のポリマーが得られるので好ましい。本乳化重合系に於いて重合促進剤は、水相中に発生する単位時間あたりのラジカル量をコントロールする為に重要な役割を果たす。

【0029】重合の際には、水相のpH $\sim$ 7、好ましくは2~6の条件下で重合を実施する。アルカリ側で重合すると、50nm以下のポリマー粒子を得ることは困難である。本発明による乳化重合温度は、20°C~90°C、好ましくは、30°C~80°C程度であるが、重合反応時の温度は可及的に低いほど好ましいが、重合温度が20°C以下になると重合の進行が妨げられ転化率が上がりにくいので好まし

くない。また、90°Cより高くなると、粒子同士が合一する為、50nm以下の超微粒子ポリマーラテックスが得られにくいので好ましくない。

【0030】本発明で行う乳化重合のモノマーの濃度は特に限定はなく、目的とする条件に合わせて選択することが可能であるが、工業的には得られるポリマーの濃度が高い方が生産性の点から好ましい。本発明では、ポリマー濃度は35%、更に詳しくは33%まで安定的に重合が可能であるが、限界的なポリマー濃度については親水性モノマーの量が多くなると不安定になることやその他のモノマー組成、キレート剤の量や種類等によって影響されるので上記濃度は上限の一応の目安である。

【0031】また、重合時間については、1~24時間、好ましくは、3~20時間となるように調節することが一般的であるが、製造条件等により任意に設定が可能である。本重合系では、 $n$ -ドデシルメルカプタン、 $t$ -ドデシルメルカプタン、 $n$ -ブチルメルカプタン、などの連鎖移動剤を用い、分子量の調節をしてもよい。

【0032】更に、重合の際必要に応じて、メタノールやエタノール、 $n$ -ブチルアルコール、 $i$ -ブチルアルコール、 $n$ -ブタノール、 $i$ -ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールの様な有機溶剤を単独または2種以上の混合溶剤で用いることもでき、更に、ステアリンアルコールやラウリルアルコールの様な高級アルコールに分類されるアルコールを単独または2種以上の混合で添加してもよい。また、これらの高級アルコールは前記した有機溶剤との混合で添加してもよい。

【0033】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

攪拌機、還流冷却器、滴下ロートを付けた1000mlセパラブルフラスコに、蒸留水640g、エマル10（花王（株）製；ラウリル硫酸ナトリウム）を2.40g、ロンガリット 0.224g、硫酸鉄（II）七水和物0.00096g、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム（EDTA）0.00128gを溶解させ、攪拌下、窒素気流中で50°Cに保った。この水溶液に、2-エチルヘキシルアクリレート（EHA）160gとクメンヒドロキソキシド（CHP）（80%品；パークミルH-80、日本油脂（株）製）、0.48gの混合溶液を2時間かけて連続的に滴下した後、更に1.5時間攪拌し重合を完結させた。このようにして得られたラテックスの固形分濃度は、20%であった。粒子径をマイクロメーターで測定したところ、平均粒子径15.2nmであり、また、マイクロトラックUPA（リース・アンド・ノースラップ社製）での測定値は、12.7nmであった。得られた超微粒子ポリマーラテックスは、青白色半透明の外観であった。

#### 実施例2

実施例1に示した装置と同様の重合装置に、蒸留水560g、エマル10を3.60g、ロンガリット0.336g、硫酸鉄（II）七水和物0.00144g、EDTA 0.00192gを加えて、攪拌下、窒素気流中で50°Cに保った。この水溶液に、2-エ